

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191850

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/10
C08F 4/642
C08F 10/02
C08L 51/06

(21)Application number : 10-370612

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : MORI RYOJI
TODO AKIRA
OGISAWA MASAOKI
SUGIMOTO RYUICHI

(54) PROPYLENE BASED POLYMER COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide propylene based polymer compositions having the excellent balance among rigidity, surface hardness, and impact resistance.

SOLUTION: Propylene based polymer compositions comprise (I) 1-90 pts.wt. vinyl compound modified ethylene based polymer obtained by grafting a vinyl monomer (B) on to an ethylene based polymer (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$, measured in decalin at 135° C, of 0.01-10 dl/g, a molecular weight distribution (Mw/Mn), measured by GPC, of not greater than 4, an ethylene content of 35-65 mol%, and no substantially observable crystal fusion peak by a DSC and (II) 10-99 pts.wt. propylene based polymer (provided that the sum of component (I) and component (II) is 100 pts.wt.). Molded products are composed of these compositions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-191850
(P2000-191850A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 J 0 0 2
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	4 J 0 2 8
10/02		10/02	4 J 1 0 0
C 0 8 L 51/06		C 0 8 L 51/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-370612
(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 森 亮 二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72) 発明者 藤 堂 昭
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体組成物およびその成形体

(57) 【要約】

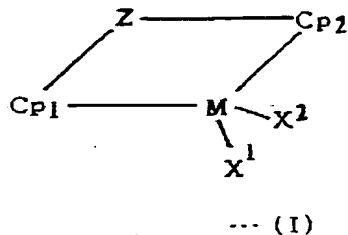
【解決手段】 本発明のプロピレン系重合体組成物は、
[I] 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10 dl/gの範囲にあり、GPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下であり、エチレン含量が35~65モル%であり、かつ、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体 (A) に、ビニル単量体 (B) をグラフトしたビニル化合物変性エチレン系重合体：1~90重量部と、[II] プロピレン系重合体：10~99重量部 (成分 [I] と [II] の合計量は100重量部とする) とを含有してなる。本発明の成形体は、上記組成物からなる。
【効果】 本発明によれば、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れたプロピレン系重合体組成物およびその成形体を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であり、エチレン含量が35~65モル%であり、かつ、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)に、ビニル単量体(B)をグラフトしたビニル化合物変性エチレン系重合体：1~90重量部と、[II] プロビレン系重合体：10~99重量部（成分[I]と[II]の合計量は100重量部とする）とを含有してなることを特徴とするプロビレン系重合体組成物。

【請求項2】 前記ビニル化合物変性エチレン系重合体[I]が、ブラグフロー型反応槽において、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られたビニル化合物変性エチレン系重合体であることを特徴とする請求項1に記載のプロビレン系重合体組成物。

【請求項3】 前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン*



【式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。】。

【請求項6】 前記ビニル単量体(B)が、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸およびその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル化合物であることを特徴とする請求項1に記載のプロビレン系重合体組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のプロビレン系重合体組成物からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

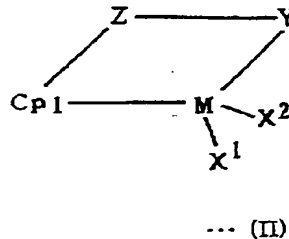
【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、ポリプロピレンにビニル化合物エチレン系重合体を配合したプロビレン系重合体組成物およびその成形体に関する。

と、炭素原子数4~20の α -オレフィンおよびポリエチレンの中の少なくとも1種の成分とからなるエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のプロビレン系重合体組成物。

【請求項4】 前記エチレン系重合体(A)が、エチレンと、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよび1-エイコセンの中の少なくとも1種の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項2に記載のプロビレン系重合体組成物。

【請求項5】 前記エチレン系重合体(A)が、下式(I)または(II)で表わされる遷移金属錯体(a)と、イオン化イオン性化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)およびアルモキサン(d)の中から選択される1種以上の化合物とからなるメタロセン系触媒を用いて調製された共重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のプロビレン系重合体組成物；【化1】



【0002】

【発明の技術的背景】 ポリプロピレンは、剛性、硬度および耐熱性などに優れており、射出成形、カレンダー成形、押出成形などの種々の成形方法によって容易に所望する形状にすることができ、しかも安価であるため、広範な用途、たとえば家電製品のハウジング、フィルム用途、容器用途、自動車内装用途、フェンダー、バンパー、サイドモール、マッドガード、ミラーカバー等の自動車外装用途、一般雑貨用途などに広く利用されている。

【0003】 また、このような種々用途に応じて、ポリプロピレンに、ポリエチレンあるいはゴム成分たとえばポリイソブチレン、ポリブタジエン、非晶性あるいは低結晶性エチレン・1-ブテン共重合体(EBR)などを配合して耐衝撃性を改善したポリプロピレン組成物も知られているが、ゴム成分の配合により剛性、表面硬度が低下するという問題がある。

【0004】 上記のようなゴム成分の配合により低下する剛性、表面硬度を補うために、ポリプロピレンに、ゴム成分とともにタルクなどの無機充填剤や結晶造核剤を添加したポリプロピレン組成物も知られている。しかしながら、結晶核剤を添加したポリプロピレン組成物は、剛性、表面硬度の改善効果が小さく、また無機充填剤を

添加したポリプロピレン組成物は、剛性、表面硬度の改善効果はあるものの、比重が大きくなり、軽量化に難があるなどの問題がある。

【0005】また、最近ではエチレン・ α -オレフィン共重合体をプロピレン系樹脂に添加し、耐衝撃性を改善する方法が提案されている。(特開平8-269263号公報)。しかしながら、この方法では、耐衝撃性は改善されるものの、剛性、表面硬度が著しく低下する等の問題がある。

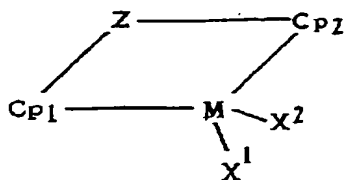
【0006】本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であり、エチレン含量が35~65モル%であり、かつ、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)に、ビニル単量体(B)をグラフトしたビニル化合物変性エチレン系重合体を、プロピレン系重合体の改質剤として用いると、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を製造できる熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を製造できるプロピレン系重合体組成物およびその成形体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、[I] 135℃のデカリン中で測定した極限粘度



... (I)

【0013】[式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。]前記ビニル単量体(B)は、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸およびその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル化合物であることが好ま

* $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であり、エチレン含量が35~65モル%であり、かつ、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)に、ビニル単量体(B)をグラフトしたビニル化合物変性エチレン系重合体: 1~90重量部と、[II]プロピレン系重合体: 10~99重量部(成分[I]と[II]の合計量は100重量部とする)とを含有してなることを特徴としている。

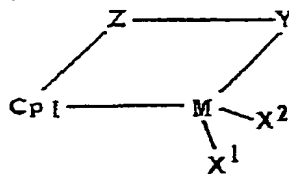
【0009】前記ビニル化合物変性エチレン系重合体[I]としては、プラグフロー型反応槽において、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られたビニル化合物変性エチレン系重合体が好ましい。

【0010】前記エチレン系共重合体(A)としては、エチレンと、炭素原子数4~20の α -オレフィンおよびポリエンの中の少なくとも1種の成分とからなるエチレン系共重合体が好ましく、中でも、エチレンと、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよび1-エイコセンの中の少なくとも1種の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体が好ましい。

【0011】前記エチレン系重合体(A)としては、下式(I)または(II)で表わされる遷移金属錯体(a)と、イオン化イオン性化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)およびアルモキサン(d)の中から選択される1種以上の化合物とからなるメタロセン系触媒を用いて調製された共重合体が好ましい。

【0012】

[化2]



... (II)

しい。

【0014】前記プロピレン系重合体[II]としては、メルトフローレート(ASTM D 1238, 230℃、2.16kgf荷重)が0.1~200g/10分の範囲にあるプロピレン系重合体が好ましい。

【0015】本発明に係るプロピレン系重合体組成物としては、プロピレン系重合体[II]を50重量%以上含む組成物が好ましい。本発明に係る成形体は、上記の本発明に係るプロピレン系重合体組成物からなることを特徴としている。

【0016】本発明に係るプロピレン系重合体組成物およびその成形体は、剛性および表面硬度と耐衝撃性との

バランスに優れている。

【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るプロピレン系重合体組成物およびその成形体について具体的に説明する。

【0018】本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、[I] ビニル化合物変性エチレン系重合体と、[II] プロピレン系重合体とを含有している。まず、本発明に係るプロピレン系重合体組成物を形成する各成分について説明する。

【I】ビニル化合物変性エチレン系重合体

本発明で用いられる[I] ビニル化合物変性エチレン系重合体は、エチレン系重合体(A)のビニル単量体(B)によるグラフト変性物である。

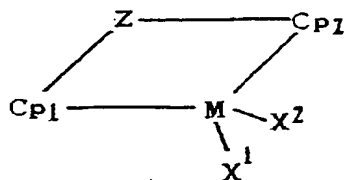
エチレン系重合体(A)

本発明で用いられるエチレン系重合体(A)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~10dl/g、好ましくは0.05~10dl/gの範囲にあることが望ましい。エチレン系重合体(A)の極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れたビニル化合物変性エチレン系重合体[I]が得られる。

【0019】このエチレン系重合体(A)は、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw：重量平均分子量、Mn：数平均分子量)は、4.0以下であることが好ましい。このエチレン系重合体(A)のMw/Mnが上記範囲にあると、耐傷付き性、耐衝撃性が良好となるため好ましい。

【0020】エチレン系重合体(A)としては、エチレン含量が35~65モル%、好ましくは35~60モル%、さらに好ましくは38~60モル%の量であることが望ましい。

【0021】本発明では、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)が用いられる。ここに、「DSC法により結晶融解ピークが観測されない」とは、吸熱曲線における最大ピークの融解熱量*



--- (I)

【0028】[式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹ およびX² は、アニオン性配位子

*が、2.0 J/g以下であることを意味する。

【0022】本発明で用いられるエチレン系重合体

(A)は、エチレンと、炭素原子数4~20の α -オレフィンおよび非共役ジエン、共役ジエン等のポリエンの中の少なくとも一の成分とからなる共重合体が好ましい。

【0023】上記のような炭素原子数4~20の α -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく用いられる。

【0024】また、ポリエンとしては、具体的には、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン等の非共役ジエン；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエンなどが挙げられる。中でも、ノルボルネン骨格を有するポリエンが好ましい。

【0025】上記のようなポリエンを用いたエチレン系重合体(A)のヨウ素価は、通常80以下、好ましくは5~60である。

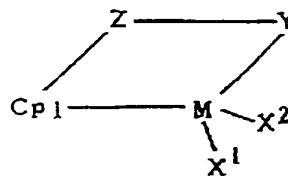
【エチレン系重合体(A)の製造】

本発明で用いられるエチレン系重合体(A)は、エチレンと、炭素原子数4~20の α -オレフィンおよびポリエンの中から選ばれた少なくとも1種の成分とを、下記に示すメタロセン系触媒の存在下に共重合させることにより得られる。

【0026】このようなメタロセン系触媒としては、下記式(I)、(II)で表わされる遷移金属錯体(a)：

【0027】

【化3】



--- (II)

または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。]と、下記成分(b)、(c)および(d)の中から選択され

る1種以上の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系が用いられる。

(b): 成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物(イオン化イオン性化合物とも言う。)

(c): 有機アルミニウム化合物

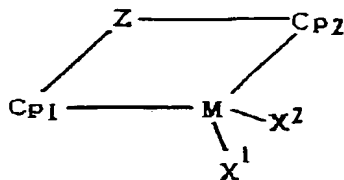
(d): アルモキシラン。

【0029】まず本発明で用いられる下記式(I)で表わされる遷移金属錯体(a)について説明する。

<遷移金属錯体(a)>

【0030】

【化4】



... (I)

【0031】式(I)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、Cp1およびCp2は、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。

【0032】式(I)中、結合基Zは、特にC、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる1個の原子であることが好ましく、この原子はアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、Zの置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。これらのうちでは、Zは、O、SiおよびCから選択されることが好ましい。

【0033】Cp1、Cp2は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドリンデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0034】X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体的には、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(-SO₃Ra、ただし、Raはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

【0035】以下に、Mがジルコニウムであり、かつ、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個含むメタロセン化合物を例示する。シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドなど。

【0036】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。上記のようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

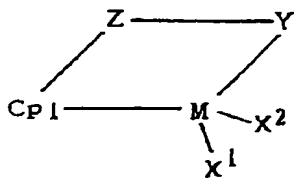
【0037】また、上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。このような粒子状担体としては、具体的には、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO、TiO₂、ZnO、SnO₂、BaO、ThOなどの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0038】本発明では、上記式(I)で示される繊維金属化合物(メタロセン化合物)だけでなく、下記式

(II) で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。

【0039】

【化5】



... (II)

【0040】式(II)中、Mは、周期率表第4族またはランタニド系列の遷移金属であり、具体的には、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm、Ruであって、好ましくはTi、Zr、Hfであり、Cp1は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹ およびX² は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、炭素、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第14族の元素(たとえばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ)であり、好ましくは炭素、酸素、ケイ素のいずれかであり、Zは置換基を有していてもよく、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0041】さらに詳説すると、Cp1は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アル

キル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0042】また、Zは、C、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる原子であり、Zは、アルキル基、アルコキシ基などの置換基があってもよく、Zの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0043】X¹ およびX² は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0044】このような式(II)で示される化合物としては、具体的に、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、((t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)

シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジメチル、(ジメチル(4-メチルフェニルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(テトラメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)ジシリレン)チタンジクロリドなどが挙げられる。

【0045】本発明においては、オレフィン重合用触媒として、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられる。次に、メタロセン系触媒を形成する

(b):成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物(すなわちイオン化イオン性化合物)、

(c):有機アルミニウム化合物、および

(d):アルモキサン(アルミニウムオキシ化合物)について説明する。

<(b)イオン化イオン性化合物>(b)イオン化イオン性化合物は、(a)遷移金属錯体成分中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このような(b)イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0046】ルイス酸としては、BR₃(式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0047】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルホスフォニウム塩などを挙げる事ができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)

ル) ポレートなどを挙げることもできる。

【0048】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナポレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカポレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカポレート)ニッケル酸塩(II I)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0049】カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカポレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0050】上記のような(b)イオン化イオン性化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。前記(d)有機アルミニウムオキシ化合物または(b)イオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0051】また触媒を形成するに際しては、(d)有機アルミニウムオキシ化合物および/または(b)イオン化イオン性化合物とともに以下のような(c)有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

<(c)有機アルミニウム化合物> (c)有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表わされる有機アルミニウム化合物が挙げられる。

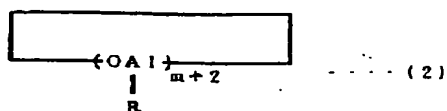
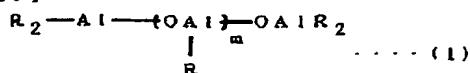
【0052】 $(R^1)_m Al(O(R^2))_n H_p X_q$
(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である。)

<(d)有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)> (d)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0053】従来公知のアルミノキサン(アルモキサン)は、具体的には、下記一般式で表わされる。

【0054】

【化6】



【0055】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル

基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数であり、好ましくは5~40の整数である。

【0056】ここで、アルミノキサンは式(OAl(R^1))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R^2))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、 R^1 および R^2 は、Rと同様の炭化水素基であり、 R^1 および R^2 は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0057】なお、(d)有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。本発明では、上記エチレン系重合体(A)製造用の触媒(オレフィン系触媒)としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、場合によっては上記メタロセン系触媒以外の、従来より公知の(1)固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、(2)可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いることもできる。

【0058】本発明では、通常、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと1-ブテン等の α -オレフィンなどを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。この共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行なうことができる。

【0059】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内の(a)遷移金属錯体(メタロセン化合物)の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.5ミリモルの量で用いられる。

【0060】(d)有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)は、(a)メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(Al)のモル比(Al/M)で、1~10000、好ましくは10~5000となるような量で用いられる。

【0061】(b)イオン化イオン性化合物は、(a)メタロセン化合物に対する(b)イオン化イオン性化合物のモル比((b)/(a))で、0.5~20、好ましくは1~10となるような量で用いられる。

【0062】また、(c)有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当たり、通常約0~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような量で用いられる。

【0063】共重合反応は、通常、温度が-20~150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃の範囲で、圧力が0を超えて~80 kg/cm²、好ましくは0を超えて~50 kg/cm²の範囲の条件下に行なわれる。

【0064】また、反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。

【0065】上記プロピレン、エチレン、炭素原子数4～20の α -オレフィン由来の成分の共重合用モノマーは、上述のようなエチレン系重合体（A）が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお、共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0066】上記のようにしてプロピレン、エチレン、炭素原子数4～20の α -オレフィン由来の成分の共重合用モノマーを共重合させると、エチレン系重合体（A）は、通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、エチレン系重合体（A）が得られる。

ビニル単量体（B）

本発明で用いられるビニル単量体（B）としては、具体的には、スチレン； α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、 t -ブチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル等のアクリロニトリル誘導体；（メタ）アクリル酸；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体； n -フェニルマレイミド、 n -メチルフェニルマレイミド、 n -シクロヘキシルマレイミド、 n -エチルマレイミド等のマレイミド系単量体；マレイン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の誘導体などが挙げられる。これらの化合物は、グラフトモノマーとして1種単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0067】上記ビニル単量体（B）中では、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸およびその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル化合物が好ましい。

【0068】ビニル化合物変性エチレン系重合体【I】のグラフト量は、ビニル単量体（B）換算で、グラフト変性前のエチレン系重合体（A）100重量%に対して、通常5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

ビニル化合物変性エチレン系重合体【I】の製造

本発明で用いられるビニル化合物変性エチレン系重合体【I】の製造方法については特に限定されるものではないが、たとえば以下のようなブラグフロー型反応槽を用いる塊状重合法、塊状懸濁重合法または溶液重合法により、ビニル化合物変性エチレン系重合体【I】を製造することができる。

ブラグフロー型反応槽

上記ビニル化合物変性エチレン系重合体【I】の製造方法で用いられるブラグフロー型反応槽は、単なる完全混合槽よりもブラグフロー（ある時刻に着目している領域に同時に流入した流体部分が、他の液体部分と混合することなく、その後も一体となって運動を続ける流動状態（「化学工学辞典」化学工学協会編、丸善（株）発行）に近い流動状態を発現することができる反応槽を意味するものであり、反応槽の形式、形状を限定するものではない。

10 【0069】たとえば完全混合槽であれば、複数の、好ましくは3基以上の完全混合槽を直列に連結した反応槽、また完全混合槽よりもブラグフローに近い管型反応槽や塔型反応槽を意味し、特に仕切り板で複数の部分に分離された管型反応槽や塔型反応槽を1～3基、好ましくは1～2基用いることが望ましい。

20 【0070】上記管型反応槽、塔型反応槽としては、従来公知の管型反応槽、塔型反応槽を用いることができ、塔型反応槽としては、たとえば「新ポリマー製造プロセス」（工業調査会、佐伯康治／尾見信三著）185頁の図7.5に記載されている塔式反応槽などが挙げられる。この塔型反応槽は、原料の投入口と生成重合体の出口を有し、この原料投入口と生成重合体の出口との間に用いられる反応槽について、以下の液テストの結果からブラグフロー性が試験される。

30 【0071】すなわち、原料の投入口より、粘度10ボイズの液をF（リットル／時）の速度で反応槽に供給し、出口よりF（リットル／時）の速度で液を取り出し、そのときの反応槽の容積をV（リットル）とし、 $F = V$ として連続的に定常状態で液を流しておき、時刻 t において突然、濃度 C_0 （%）の赤色に着色した粘度10ボイズの液に切り替えたとき、時刻 t_1 （ t_1 は t_0 より2時間経過した時間）で出口の濃度 C_1 （%）が $(C_1 / C_0) > 0.9$ となる重合装置が、本発明では好ましく用いられる。本明細書では、このような条件を満たす重合を「ブラグフロー系重合」と定義し、またこの重合に用いる反応槽を「ブラグフロー型反応槽」と定義する。なお、ブラグフロー型反応槽は、単数の反応槽であってもよいし、また複数の反応槽からなっているもよい。

40 【0072】本発明においては、ブラグフロー型反応槽内に投入されたエチレン系重合体（A）に、ビニル単量体（B）の全量を一括添加または分割して添加することができるが、分割添加の方が、得られるビニル化合物変性エチレン系重合体【I】の品質が優れている等の点で好ましい。

50 【0073】ブラグフロー型反応槽内のエチレン系重合体（A）にビニル単量体（B）を分割添加する方法は、特に限定されるものではないが、ブラグフロー型反応槽の原料の主投入口から出口までの間に1カ所以上、好ましくは複数の単量体フィード口を設けて連続、もしくは

間欠的にビニル単量体をフィードすることが望ましい。一つのフィード口において、間欠的にビニル単量体を反応槽内にフィードすることは、本発明でいう分割添加に含まれない。本発明でいう分割添加とは、2カ所以上の異なるフィード口からビニル単量体(B)を投入することを云う。プラグフロー型反応槽の原料の主投入口から出口までに単量体フィード口が1カ所の場合は、ビニル単量体(B)の一部は、必ず原料の主投入口からフィードされる。また、2カ所以上の異なるフィード口とは、原料の主投入口から同じ距離でもよく、たとえば塔型反応槽を用いる場合には、反応槽胴体の同一円周上の異なった点に2つのフィード口を設けて、これらのフィード口からビニル単量体(B)を反応槽内にフィードする場合も、本発明で云う分割添加に含まれる。

【0074】このようなビニル単量体(B)の分割添加では、プラグフロー型反応槽の主投入口からフィードされるビニル単量体と、主投入口から出口までの間にフィードされるビニル単量体とは、同じ化合物であってもよいし、異なる化合物であってもよい。さらには、主投入口から出口までの間で複数箇所からビニル単量体をフィードする場合、各箇所からフィードされるビニル単量体は、同じ化合物であってもよいし、異なる化合物であってもよい。

【0075】また、プラグフロー型反応槽の主投入口からフィードされるビニル単量体と、主投入口から出口までの間にフィードされるビニル単量体との比率、および主投入口から出口までの間で複数箇所からビニル単量体をフィードする場合、各箇所からフィードされるビニル単量体の比率は、特に限定されるものではなく、ビニル単量体の全量をプラグフロー型反応槽の主投入口からフィードしてもよいし、ビニル単量体の全量をプラグフロー型反応槽の主投入口から出口までの間にフィードしてもよいし、適度に分割してフィードしてもよい。

重合法

本発明における塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法は、重合反応工程に原料のエチレン系重合体

(A)およびビニル単量体(B)を供給し、グラフト重合反応を行なわせ、生成重合体を重合反応工程より取り出し、重合体の製品を得る重合法であって、通常溶剤を30%以上用いる場合を「溶液重合法」と呼び、30%未満(0%を含む)の量で用いる場合を「塊状重合法」と呼び、30%未満の量で用い、懸濁状態である場合を「塊状懸濁重合法」と呼ぶ。

【0076】本発明においては、不活性有機溶剤を用いることもでき、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、イソプロピルベンゼン、メチルエチルケトンなどが用いられ、これらの中でも、トルエン、エチルベンゼン、キシレンが好ましく用いられる。

【0077】これらの有機溶剤は、エチレン系重合体

(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常400重量部以下、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下の割合で用いられる。

【0078】本発明においては、上記のような重合法を採用して、ビニル単量体(B)をエチレン系重合体(A)にグラフト重合させるに際し、ラジカル開始剤を用いることが好ましい。

【0079】このようなラジカル開始剤(重合開始剤)としては、特に限定するものではないが、たとえばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、クミルパーオキシオクトエート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物の使用が好ましい。中でも、特にベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。

【0080】これらのラジカル開始剤は、エチレン系重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常0.001~5.0重量部、好ましくは0.001~3.5重量部、さらに好ましくは0.001~2.0重量部の割合で用いられる。

【0081】また、本発明においては、目的物のビニル化合物変性エチレン系重合体[I]の分子量調節のため、上記不活性有機溶剤のほかに、種々の連鎖移動剤を用いることができる。たとえば α -メチルステンダイマー、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなど公知の連鎖移動剤が用いられる。

【0082】これらの連鎖移動剤は、エチレン系重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常0.001~5.0重量部、好ましくは0.001~3.5重量部、さらに好ましくは0.001~2.0重量部の割合で用いられる。

【0083】本発明においては、重合温度は、ラジカル開始剤の使用の有無にもよるが、一般的には、好ましくは50~180℃、より好ましくは60~150℃であり、滞留時間は、好ましくは0.2~6時間、より好ましくは0.5~4時間である。

【0084】本発明においては、重合によって得られたポリマー溶液を減圧乾燥することによりビニル化合物変性エチレン系重合体[I]と、未反応のビニル単量体(B)や不活性有機溶剤などを回分的に分離してもよいし、また、得られたビニル化合物変性エチレン系重合体[I]と、未反応のビニル単量体(B)や不活性有機溶剤などを連続的に分離する工程を経て、ビニル化合

物変性エチレン系重合体〔I〕を連続的に製造してもよい。

【0085】なお本発明においては、上記のようにして得られるビニル化合物変性エチレン系重合体〔I〕を用いるに当たり、必要に応じて少量生成するビニル化合物重合体を溶媒分別などの方法で除去して用いても良いし、除去せずに用いても良い。

【0086】本発明においては、〔I〕ビニル化合物変性エチレン系重合体は、〔I〕ビニル化合物変性エチレン系重合体および〔II〕プロピレン系重合体の合計量100重量部に対して、1～90重量部の割合で用いられ、一般的には10～80重量部の割合で好ましく用いられる。また、〔I〕ビニル化合物変性エチレン系重合体の配合量が、1重量部以上50重量部未満、好ましくは1～40重量部、より好ましくは10～30重量部では、組成物は、剛性と耐衝撃性とのバランスに特に優れる。〔I〕ビニル化合物変性エチレン系重合体の配合量が、50～90重量部、好ましくは60～90重量部、より好ましくは70～90重量部の場合、柔軟性と透明性とのバランスにも優れる。

〔II〕プロピレン系重合体

本発明で用いられるプロピレン系重合体〔II〕は、メルトフローレート（MFR：ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重）が0.1～200g/10分であることが好ましく、0.1～100g/10分であることがさらに好ましい。

*

$$[M_s] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w] - 2([S_{\alpha\gamma}] + [S_{\alpha\delta^*}]) + 3[T_{\delta^*\delta^*}]} \quad \dots (1)$$

【0091】（式中、

〔P_{mmmm}〕：プロピレン単位が5単位連続してアイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

〔P_w〕：プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度であり、

〔S_{αγ}〕：主鎖中の2級炭素であって、該2級炭素から最も近い2個の3級炭素のうち、一方がα位にあり、他方がγ位にあるような2級炭素に由来する吸収強度であり、

〔S_{αδ*}〕：主鎖中の2級炭素であって、該2級炭素

＊【0087】また、このプロピレン系重合体〔II〕の64℃n-デカン不溶成分量は、通常は99.9～80重量%であり、好ましくは99.9～90重量%である。プロピレン系重合体〔II〕の64℃n-デカン不溶成分は、具体的には、試料（プロピレン系重合体）5gを、沸騰n-デカン200cc中に5時間浸漬して溶解した後、64℃まで冷却して、析出した固相をG4ガラスフィルターで濾別して、固相（不溶成分）を乾燥することにより得ることができる。

10 【0088】また、この64℃n-デカン不溶成分の沸騰ヘプタン不溶成分は、下記式（1）により求められる立体規則性指標〔M_s〕の値が0.970～0.995であり、下記式（2）により求められる立体規則性指標〔M_s〕の値が0.0020～0.0050であることが望ましい。

20 【0089】この沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標〔M_s〕は、沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRスペクトルにおけるP_{mmmm}、P_w、S_{αγ}、S_{αδ*}、T_{δ*δ*}の吸収強度から下記式（1）により求められ、立体規則性指標〔M_s〕は、¹³C-NMRスペクトルにおけるP_{mmmm}、P_{mmr}、P_{mrmm}、P_{rrrr}、P_{rrmr}、P_{rrrm}、P_{rrr}、P_w、S_{αγ}、S_{αδ*}、T_{δ*δ*}の吸収強度から下記式（2）により求められる。

【0090】

【数1】

から最も近い2個の3級炭素のうち、一方がα位にあり、他方がδ位またはδ位より離れた位置にあるような2級炭素に由来する吸収強度であり、



〔T_{δ*δ*}〕：主鎖中の3級炭素であって、該3級炭素から最も近い2個の3級炭素のうち、一方がδ位またはδ位より離れた位置にあり、他方がδ位またはδ位より離れた位置にあるような3級炭素に由来する吸収強度である。）



【0092】


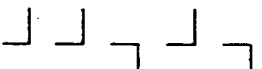
40 【数2】


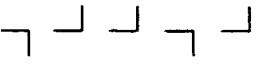
$$[M_1] = \frac{^{19} [P_{mmmm}] + ^{20} [P_{mnmr}] + [P_{mrrr}] + [P_{rmrr}] + [P_{rnmr}] + [P_{rrrr}]}{[Pw] - 2([S_{\alpha\gamma}] + [S_{\alpha\delta^*}]) + 3[T_{\delta^*\delta^*}]} \quad \dots (2)$$


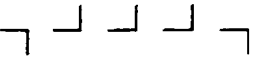
(式中、


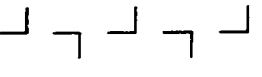
$[P_{mmmm}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mnmr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mrrr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rmrr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

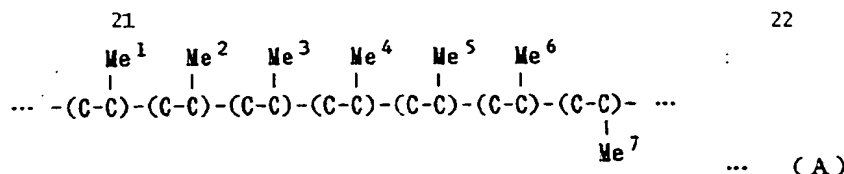
$[P_{rnmr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrrr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目の
メチル基に由来する吸収強度であり、

【0093】 $[Pw]$ 、 $[S_{\alpha\gamma}]$ 、 $[S_{\alpha\delta^*}]$ およ
び $[T_{\delta^*\delta^*}]$ は、上記式(1)と同様である。
上記のようなプロピレン系重合体【II】(沸騰n-ヘプタ
ン不溶成分)の立体規則性の評価に用いられる立体規則
性指標 $[M^*]$ および $[M^*]$ について具体的に説明す
る。

【0094】プロピレン系重合体【II】がプロピレンの
単独重合体である場合、該不溶成分は、たとえば下記式
(A)のように表わすことができる。

【0095】
【化7】



ここで、

プロピレン単位 $-\overset{\text{Me}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}-$ を $\left| \right|$ と略記し $\left| \right|$ を m (meso)、

$\left| \right|$ を r (racemo) としたときに $\left| \right| \left| \right| \left| \right| \left| \right|$
 $m \quad m \quad m \quad m$

【0096】で表わされるプロピレン単位5連鎖中の3単位目のメチル基(たとえば Me^1 、 Me^4)に由来する ^{13}C -NMRスペクトルにおける吸収強度を P_{mmmm} とし、プロピレン単位中の全メチル基(Me^1 、 Me^2 、 Me^3 、 Me^4 、 Me^5 、 Me^6 、 Me^7 、 Me^8)に由来する吸収強度を P_w とすると、上記式(A)で表わされる沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性は、 P_{mmmm} と P_w との比、すなわち下記式(1A)から求められる値により評価することができる。

【0097】

【数3】

P_{mmmm}

P_w

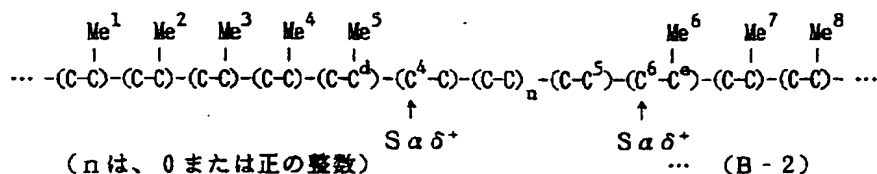
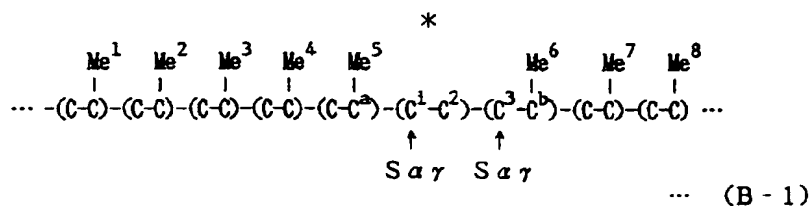
... (1A)

20 している。

【0098】また、プロピレン系重合体[II]がプロピレン単位以外の他のオレフィンから誘導される構成単位、たとえばエチレン単位を少量含む場合、該不溶成分は、たとえば下記式(B-1)または(B-2)のように表わすことができる。なお式(B-1)は、プロピレン単位連鎖中に1個のエチレン単位が含まれる場合を示し、式(B-2)は、プロピレン単位連鎖中に、2個以上のエチレン単位からなるエチレン単位連鎖が含まれる場合を示している。

【0099】

【化8】



【0100】このような場合、プロピレン単位5連鎖中の3単位目のメチル基以外のメチル基(上記式(B-1)、(B-2)では、 Me^1 、 Me^3 、 Me^6 および Me^7)に由来する吸収強度は立体規則性を評価する際、原理的に除外すべきものである。しかしこれらのメチル基の吸収は他のメチル基の吸収と重なって観測されるため、定量することは困難である。

【0101】そこで、プロピレン系重合体[II]の沸騰n-ヘプタン不溶成分が式(B-1)で示されるような場合には、エチレン単位中の2級炭素であって、プロピレン単位中の3級炭素(C^a)と結合している2級炭素(C^1)に由来する ^{13}C -NMRスペクトルにおける吸収強度($S\alpha\gamma$)、およびプロピレン単位中の2級炭素であって、エチレン単位中の2級炭素(C^1)と結合

している2級炭素(C^1)に由来する吸収強度($S\alpha\gamma$)を用いてこれを除外する。

【0102】すなわち、主鎖中の2級炭素であって、該2級炭素(C^1 または C^2)から最も近い2個の3級炭素のうち、一方(C^a または C^b)が α 位にあり、他方(C^c または C^d)が γ 位にあるような2級炭素に由来する吸収強度($S\alpha\gamma$)を2倍したものを P_w から引くことにより、プロピレン単位5連鎖中の3単位目のメチル基以外のメチル基(Me^1 、 Me^3 、 Me^6 および Me^7)に由来する吸収強度を除外する。

【0103】また、プロピレン系重合体[II]の沸騰n-ヘプタン不溶成分が式(B-2)で示されるような場合は、2個以上のエチレン単位からなるエチレン単位連鎖中の2級炭素であって、プロピレン単位中の3級炭素

(C⁴)と結合している2級炭素(C³)に由来する¹³C-NMRスペクトルにおける吸収強度(Sαδ⁺)、およびプロピレン単位中の2級炭素であって、2以上のエチレン単位連鎖中の2級炭素(C³)と結合している2級炭素(C³)に由来する吸収強度(Sαδ⁺)を用いてこれを除外する。

【0104】すなわち、主鎖中の2級炭素であって、該2級炭素(C³またはC³)から最も近い2個の3級炭素のうち、一方(C⁴またはC⁴)がα位にあり、他方(C³またはC⁴)がδ位またはδ位より離れた位置にあるよ

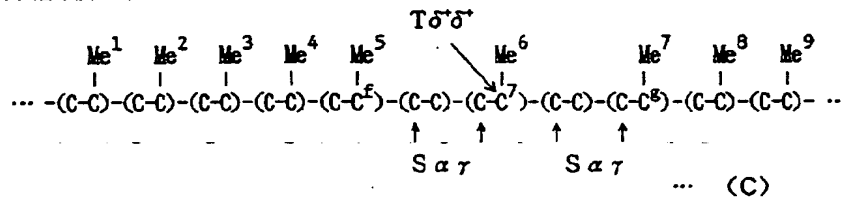
うな2級炭素に由来する吸収強度(Sαδ⁺)を2倍し *

[P_{mmmm}]

$$[Pw] - 2([S\alpha\tau] + [S\alpha\delta^+])$$

... (1B)

【0107】さらに、プロピレン系重合体[II]の沸騰n-ヘプタン不溶成分が少量のエチレン単位を含み、かつ、エチレン単位連鎖中に1個のプロピレン単位が含まれる場合には、該不溶成分は、たとえば下記式(C)の※



【0109】このような場合、上記(1B)式をそのまま適用すると、除外すべきメチル基が5個(Me¹、Me²、Me³、Me⁴およびMe⁹)であるにもかかわらず、SατまたはSαδ⁺に該当するメチル基が4個あるため、プロピレン単位5連鎖中の中央のメチル基以外のメチル基を、3個多く除外することになるため、さら

に補正が必要となる。
【0110】そこで、エチレン単位連鎖中に含まれるプロピレン単位中の3級炭素に由来する¹³C-NMRスペクトルにおける吸収強度を用いてこれを補正する。すなわち、主鎖中の3級炭素であって、該3級炭素から最も近い2個の3級炭素(C³、C³)のうち、一方(C³)がδ位またはδ位より離れた位置にあり、他方(C³)がδ位またはδ位より離れた位置にあるような3級炭素(C³)に由来する吸収強度(Tδ⁺δ⁺)を3倍したものをPwに加えることによりこれを補正する。

【0111】したがって、プロピレン系重合体[II]の沸騰n-ヘプタン不溶成分の立体規則性は、上記式(1)により求めた立体規則性指標[M₃]の値により評価することができる。

【0112】なお、(1A)式および(1B)式は、(1)式と異なるものではなく、(1)式の特殊なケースと位置づけられる。なお、沸騰n-ヘプタン不溶成分に含まれるプロピレン単位以外の構成単位単位によっては、上記の補正が不要となる場合もある。

【0113】また、立体規則性指標[M₃]を求める上

*たものをPwから引くことにより、プロピレン単位5連鎖中の3単位目のメチル基以外のメチル基(Me¹、Me²、Me³およびMe⁹)に由来する吸収強度を除外する。

【0105】したがって、上記式(B-1)、(B-2)で表わされるプロピレン系重合体[II]の沸騰n-ヘプタン不溶成分の立体規則性は、下記式(1B)から求められる値により評価することができる。

【0106】

【数4】

※ように表わすことができる。

【0108】

【化9】

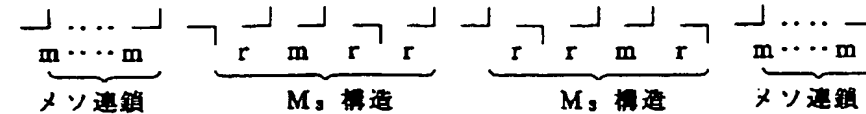
記式(2)中、[P_{mmmm}]、[P_{mmmr}]、[P_{mmrr}]、[P_{mmrr}]、[P_{rrrrr}]は、プロピレン単位連鎖中における5個の連続するプロピレン単位のメチル基のうち、3個が同一方向、2個が反対方向を向いた構造(以下「M₃構造」ということがある)を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度を示している。すなわち上記(2)により求められる立体規則性指標[M₃]の値は、プロピレン単位連鎖中におけるM₃構造の割合を示している。

【0114】本発明で用いられるプロピレン系重合体[II]の沸騰n-ヘプタン不溶成分は、上記式(1)により求められる立体規則性指標[M₃]の値が0.970~0.995の範囲にあり、沸騰n-ヘプタン不溶成分の上記式(2)により求められる立体規則性指標[M₃]の値が0.0020~0.0050の範囲にあるため、極めて長いメソ連鎖(α-メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖)を有している。

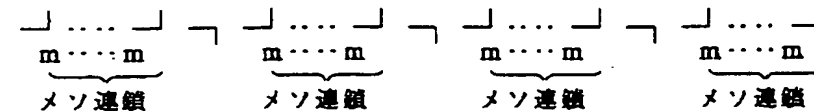
【0115】この[M₃]の値は、好ましくは0.0023~0.0045、より好ましくは0.0025~0.0040である。一般にプロピレン系重合体[II]は、立体規則性指標[M₃]の値が小さい方がメソ連鎖が長い。しかし立体規則性指標[M₃]の値が極めて大きく、立体規則性指標[M₃]の値が非常に小さい場合には、立体規則性指標[M₃]の値がほぼ同じであれば立体規則性指標[M₃]の値が大きい方がメソ連鎖が長くなる場合がある。

【0116】たとえば下記に示すような構造(イ)を有するプロピレン系重合体と、構造(ロ)を有するプロピレン系重合体とを比較すると、 M_1 構造を有する構造(イ)で表わされるプロピレン系重合体は、 M_1 構造を有しない構造(ロ)で表わされるプロピレン系重合体*

構造(イ)



構造(ロ)



【0118】上記構造(イ)で表わされるプロピレン系重合体の立体規則性指標 $[M_1]$ の値は0.986であり、上記構造(ロ)で表わされるプロピレン系重合体の立体規則性指標 $[M_1]$ の値は0.985であり、構造(イ)で表わされるプロピレン系重合体および構造(ロ)で表わされるプロピレン系重合体の立体規則性指標 $[M_1]$ の値は、ほぼ等しい値である。しかしながら、 M_1 構造を有する構造(イ)で表わされるプロピレン系重合体では、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均497単位であり、 M_1 構造を含有しない構造(ロ)で表わされるプロピレン系重合体では、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均250単位となる。すなわち立体規則性指標 $[M_1]$ の値が極めて大きいプロピレン系重合体では、プロピレン単位連鎖中に含まれる r (racemo) で示される構造の割合が極めて小さくなるので、 r (racemo) で示される構造が集中して存在するプロピレン系重合体 (M_1 構造を有するプロピレン系重合体) は、 r (racemo) で示される構造が分散して存在するプロピレン系重合体 (M_1 構造を有しないプロピレン系重合体) より長いメソ連鎖を有することになる。

【0119】上記のような立体規則性指標値 $[M_1]$ および $[M_1]$ は、下記のように測定される沸騰 n -ヘプタン不溶成分の ^{13}C -NMRの各々の構造に基づくピーク強度あるいはピーク強度の総和とから求めることができる。

【0120】 ^{13}C -NMRは、該不溶成分0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入し、日本電子(株)製GX-500型NMR測定装置を用い、120°Cで ^{13}C -NMR測定を行なう。積算回数は10,000回以上である。

【0121】プロピレン系重合体[II]の64°C n -デカ

*に比べ長いメソ連鎖を有している。(ただし下記構造(イ)、構造(ロ)は、いずれも1003単位のプロピレン単位からなるものとする)

【0117】

【化10】

ン不溶成分は、上記のような沸騰 n -ヘプタン不溶成分を、通常80重量%以上、好ましくは85重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは93重量%以上、特に好ましくは94重量%以上の量で含有している。

【0122】なお、この沸騰 n -ヘプタン不溶成分は、上記64°C n -デカン不溶成分1.5gを6時間以上 n -ヘプタンでソックスレー抽出して、抽出残渣として得られ、沸騰 n -ヘプタン不溶成分は、64°C n -デカン可溶成分が、沸騰 n -ヘプタンにも可溶と仮定して算出されるものである。

【0123】本発明では、沸騰 n -ヘプタン不溶成分の結晶化度は、60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは68%以上であることが望ましい。この結晶化度は、試料を180°Cの加圧成形機にて厚さ1mmの角板に成形した後、直ちに水冷して得たプレスシートを用い、理学電機(株)製ローターフレックスRU300測定装置を用いて測定することにより求めることができる。(出力50kV、250mA)。この際の測定法としては、透過法を用い、またサンプルを回転させながら測定を行なう。

【0124】本発明では、上記のようなプロピレン系重合体[II]の64°C n -デカン不溶成分は、上記のような特性を満たせば、ホモポリプロピレンからなくても、あるいはプロピレンと他のオレフィン類との共重合体からなってもよい。

【0125】他のオレフィン類としては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等のビニル化合物、酢酸ビニル等のビニルエステル、無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体などが挙げられる。

【0126】これらのうちでも、ホモポリプロピレンからなることが望ましい。また、この64℃_n-デカン不溶成分を形成するポリプロピレン成分は、たとえば3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどの単独重合体または共重合体をたとえば予備重合により形成される予備重合体として含有していてもよく、このような予備重合体を少量たとえば1重量ppm〜3重量%程度の量で含んでいると、結晶化速度が大きくなるため好ましい。

【0127】上記のようなプロピレン系重合体【II】は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。上記のようなプロピレン系重合体【II】は、ビニル化合物変性エチレン系重合体【I】およびプロピレン系重合体【II】の合計量100重量部に対して、10〜99重量部の割合で用いられ、一般的には20〜90重量部の割合で好ましく用いられる。また、プロピレン系重合体【II】の配合量が99重量部以下50重量部を超える場合、組成物は、剛性と耐衝撃性とのバランスに特に優れる。このような目的には、60〜99重量部が好ましく、70〜90重量部がより好ましい。また、プロピレン系重合体【II】の配合量が10〜50重量部の場合、組成物は、柔軟性と透明性とのバランスにも優れる。このような目的には、10〜40重量部が好ましく、10〜30重量部が特に好ましい。

その他の成分

本発明のプロピレン系重合体組成物には、必要に応じて、無機充填剤、有機充填剤、核剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。また、本発明の目的から逸脱しない限りにおいて他の合成樹脂を少量ブレンドすることができる。

〔無機充填材および有機充填剤〕無機充填剤として、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレイ、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイト等の天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウム等の酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸等の合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤；マイカなどのフレーク状充填剤；塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF（Processed Mineral Fiber）、ゾノトライト、チタン酸カリ、エラストダイトなどの繊維状充填剤；ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いること

ができる。

【0128】本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられ、特に平均粒径0.01〜10μmの微粉末タルクが好ましく用いられる。なお、タルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。

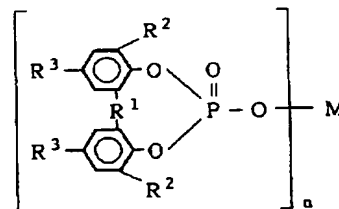
【0129】また本発明で用いられる無機充填材特にタルクは、無処理であってもよいし、予め表面処理されていてもよい。この表面処理の例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れたプロピレン系重合体組成物を得ることができる。

【0130】上記のような無機充填剤は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また、本発明では、このような無機充填剤とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を用いることもできる。

〔核剤〕核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。中でも、下記に挙げる核剤を好ましい核剤として例示することができる。

【0131】

〔化11〕



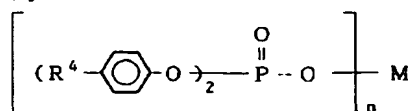
【0132】（式中、R¹ は、酸素原子、硫黄原子、もしくは炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、R²、R³は、水素原子、もしくは炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、R²、R³は同種であっても異種であってもよく、またR²同士、R³同士またはR²とR³が結合して環状となってもよく、Mは、1〜3価の金属原子であり、nは1〜3の整数である。）

上記式で表わされる核剤としては、具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-*i*-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス

(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス- (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス- (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス- (2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム (4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

[0133]

[化12]



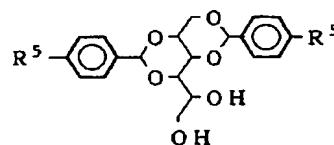
[0134] (式中、R⁴ は、水素原子もしくは炭素原子数1～10の炭化水素基であり、Mは、1～3個の

金属原子であり、nは1～3の整数である。)

上記式で表わされる核剤としては、具体的には、ナトリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートおよびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

[0135]

[化13]



[0136] (式中、R⁵ は、水素原子、もしくは炭素原子数1～10の炭化水素基である。)

上記式で表わされる核剤としては、具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチル

ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0137】その他の核剤としては、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩を例示でき、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩やアジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどを挙げられる。

プロピレン系重合体組成物の調製

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、従来公知の任意の方法を採用して調製することができ、たとえば、

〔I〕ビニル化合物変性エチレン系重合体、〔II〕プロピレン系重合体、および必要に応じて上記無機充填剤等の添加剤を、押出機、ニーダー等を用いて熔融混練することにより得られる。

成形体

本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる本発明に係るプロピレン系重合体組成物から形成される。本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、公知の方法で射出成形、中空成形、圧縮成形、押出成形などを行なうことができ、種々の成形品やフィルム、シートに加工できる。たとえば自動車内外装材、家電分野（ハウジング等）、容器用途、フィルム用途などに用いられる。

【0138】

【発明の効果】本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、特定のビニル化合物変性エチレン系重合体を、特定のプロピレン系重合体に特定の割合で配合されてなるので、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を提供することができる。

【0139】本発明に係る成形体は、本発明に係るプロピレン系重合体組成物からなるので、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れている。

【0140】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0141】なお、実施例等における曲げ初期弾性率(FM)、アイゾット衝撃強度(IZ)およびロックウェル硬度(HR)の試験は、下記の方法に従って行なった。

(1) 曲げ初期弾性率(FM)

曲げ初期弾性率(FM)は、ASTM C 790に準拠して、厚さ1/8インチの試験片を用いて、スパン間5

1mm、曲げ速度20mm/分の条件下で測定し、剛性の指標とした。

(2) アイゾット衝撃強度(IZ)

アイゾット衝撃強度(IZ)は、ASTM D 256に準拠して、厚さ1/4インチの試験片(後ノッチ)を用いて、23℃で測定した。

(3) ロックウェル硬度(HR)

ロックウェル硬度(HR)は、ASTM D 785に準拠して、厚さ2mm×縦120mm×横130mmの角板を用いて測定した。

【0142】また、実施例等における融点(Tm)、ガラス転移温度(Tg)、極限粘度[η]およびMw/Mnは、下記の方法ないし条件で測定した。

(1) 融点(Tm)およびガラス転移温度(Tg)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点(Tm)とする。

【0143】示差走査熱量計(DSC)を用いて、試料をアルミバンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0144】なお、DSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めることにより、結晶化度(%)を求めることができる。

(2) 極限粘度[η]

極限粘度[η]は、135℃デカリン中で測定した。

(3) Mw/Mn

Mw/Mnは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0145】

【製造例1】[ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-1)の製造]容積が1リットルのブラグフロー塔型反応槽(「新ポリマー製造プロセス」(工業調査会、佐伯康治/尾見信三著)185頁、図7.5(b)に記載の三井東圧化学タイプの塔型反応槽と同種の反応槽で10段に仕切られたC1/C0=0.955を示すもの。)を連続的重合装置として用いてスチレンとアクリロニトリルでグラフト変性したエチレン・1-ブテンランダム共重合体(ビニル化合物変性エチレン系重合体)を製造した。

【0146】すなわち、エチレン含量が53mol%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(極限粘度[η]=2.9dl/g、Tg=-64.7℃、Mw/M=2.1)を9.5重量部、スチレン13.5重量部、トルエン70重量部を混合、溶解させた溶液Aを調製するとともに、トルエン2.5重量部に、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.04重量部を溶解させた溶液Bを別に調製した。

【0147】次いで、溶液Aと溶液Bとアクリロニトリル4.5重量部とを別々にブラグフロー塔型反応槽に全体で400g/hになるように連続的に供給して、反応槽の縦方向の中央部分が100℃になるようにしてグラフト重合を行なった。

【0148】上記のようにして得られた重合溶液を、190℃で30分間10kPa abs.にて減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、窒素含量を測定した結果、窒素含量は1.3重量%であり、アクリロニトリル含量は4.9重量%であった。また、得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は13.7重量%であった。

【0149】

【製造例2】〔ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-2)の製造〕製造例1において使用した重合装置を用いて、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(極限粘度 $[\eta] = 2.9 \text{ dl/g}$ 、 $T_g = -64.7^\circ\text{C}$ 、 $M_w/M_n = 2.1$)10.5重量部、スチレン19重量部、トルエン69重量部を混合、溶解させた溶液Aを調製するとともに、トルエン1.5重量部に、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.07重量部を溶解させた溶液Bを別に調製した。

【0150】次いで、溶液Aと溶液Bとを別々にブラグフロー塔型反応槽に全体で400g/hになるように連続的に供給して、反応槽の縦方向の中央部分が100℃になるようにしてグラフト重合を行なった以外は、製造例1と同様にして、目的とするポリマーすなわちスチレングラフト変性エチレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。

【0151】得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は18.7重量%であった。

【0152】

【製造例3】〔ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-3)の製造〕製造例1において、アクリロニトリルの代わりにメチルメタクリレートを用いた以外は、製造例1と同様にして、目的とするポリマーすなわちスチレンとメチルメタクリレートでグラフト変性したエチレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。

【0153】得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、酸素含量

を測定した結果、酸素含量は1.5重量%であり、メチルメタクリレート含量は4.7重量%であった。また、得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は13.7重量%であった。

【0154】

【実施例1】グラントポリマー(株)製ホモポリプロピレン(商品名 グラントポリプロ; J105)75重量部と、製造例1で得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-1)25重量部とを混合し、熔融混練により目的のプロピレン系重合体組成物を得た。

【0155】得られたプロピレン系重合体組成物を用い、曲げ初期弾性率(FM)、ロックウェル硬度およびアイゾット衝撃強度(IZ)について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率(FM)は1420MPaであり、ロックウェル硬度(HR)は85であり、アイゾット衝撃強度(IZ)は430J/mであった。

【0156】

【実施例2】実施例1において、製造例1で得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-1)の代わりに製造例2で得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、プロピレン系重合体組成物を得た。

【0157】得られたプロピレン系重合体組成物を用い、曲げ初期弾性率(FM)、ロックウェル硬度およびアイゾット衝撃強度(IZ)について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率(FM)は1440MPaであり、ロックウェル硬度(HR)は84であり、アイゾット衝撃強度(IZ)は400J/mであった。

【0158】

【実施例3】実施例1において、製造例1で得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-1)の代わりに製造例3で得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-3)を用いた以外は、実施例1と同様にして、プロピレン系重合体組成物を得た。

【0159】得られたプロピレン系重合体組成物を用い、曲げ初期弾性率(FM)、ロックウェル硬度およびアイゾット衝撃強度(IZ)について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率(FM)は1490MPaであり、ロックウェル硬度(HR)は86であり、アイゾット衝撃強度(IZ)は420J/mであった。

【0160】

【比較例1】実施例1において、製造例1で得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-1)の代わりにエチレン・1-ブテンランダム共重合体(エチレン含量=53モル%、極限粘度 $[\eta] = 2.9 \text{ dl/g}$ 、 $T_g = -64.7^\circ\text{C}$ 、 $M_w/M_n = 2.1$)を用いた以外

は、実施例 1 と同様にして、プロピレン系重合体組成物を得た。

【0161】得られたプロピレン系重合体組成物を用い、曲げ初期弾性率 (FM)、ロックウェル硬度およびアイゾット衝撃強度 (IZ) について、上記方法に従っ*

* て試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率 (FM) は 900 MPa であり、ロックウェル硬度 (HR) は 52 であり、アイゾット衝撃強度 (IZ) は 470 J/m であった。

フロントページの続き

(72)発明者 扇 澤 雅 明
大阪府高石市高砂 1 丁目 6 番地 三井化学
株式会社内
(72)発明者 杉 本 隆 一
大阪府高石市高砂 1 丁目 6 番地 三井化学
株式会社内

F ターム (参考) 4J002 BB12W BB14W BB15W BN03X
BN05X BN13X BN14X FD010
FD200 GG01 GN00 GQ00
4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC08A AC09A AC10A AC26A
AC27A AC28A AC49A BA00A
BA01B BA02B BA03B BB00A
BB00B BB01B BB02B BC12B
BC13B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC24B BC25B BC27B
CA02C CA24A CA24C CA25A
CA25C CA26A CA26C CA27A
CA27C CA28A CA28C CA29A
CA29C CB09A CB09C CB64B
CB65B EA01 EB02 EB05
EB07 EB08 EB09 EB10 EB13
EB14 EB16 EB17 EB18 EC02
EC04 FA07 FA09 GA04 GA06
4J100 AA02P AA04Q AA15Q AA16Q
AA17Q AA19Q AA21Q CA04
CA31 DA04 DA09 DA41 FA10
FA18 FA19 FA21 FA47 GC01
HA53 HG09 JA28 JA43 JA58